

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-026861

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L 9/02
C08K 5/40
// (C08L 9/02
C08L 33:04)

(21)Application number : 2001-214092

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 13.07.2001

(72)Inventor : KOBAYASHI NOBUTOSHI
YOKOI KATSUTAKA**(54) COMPOSITION FOR OIL AND WEATHER RESISTANT RUBBER AND OIL AND WEATHER RESISTANT RUBBER****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide rubber having improved oil and weather resistance, especially ozone resistance, and to provide a composition contained the oil and weather resistant rubber.

SOLUTION: This composition contains the following X and Y, and contains 10-50 mass % Y. X: an α,β -unsaturated nitrile/conjugated diene-based copolymer. Y: an acrylate copolymer having an unsaturated bond enabling the co-crosslinking with the X. The Y is obtained from 49.9-99.9% acrylate monomer (ethyl acrylate, etc.), 0-50% α,β -unsaturated nitrile monomer (acrylonitrile, etc.), 0.1-20% monomer having an unsaturated bond enabling co-crosslinking (the monomer has dihydrodicyclopentadienyloxyethyl group, etc.), and 0-20% other monomer. The acrylate copolymer can be replaced with a crosslinked acrylate copolymer. The rubber is obtained by crosslinking the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26861

(P2003-26861A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/40		C 0 8 K 5/40	
// (C 0 8 L 9/02 33: 04)		C 0 8 L 33: 04	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-214092 (P2001-214092)

(22) 出願日 平成13年7月13日 (2001.7.13)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 小林 伸敏

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 横井 勝孝

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐油耐候性ゴム用組成物及び耐油耐候性ゴム

(57) 【要約】

【課題】 耐油性及び耐候性特に耐オゾン性を向上させた耐油耐候性ゴム及びそのゴムが得られる耐油耐候性ゴム用組成物を提供する。

【解決手段】 本組成物は、下記Xと下記Yとを含有し、該Yを10～50質量%含有する。X： α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体。Y：該Xとの共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体。このYは、49.9～99.9%のアクリレート系単量体（エチルアクリレート等）と、0～50%の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体（アクリロニトリル等）と、0.1～20%の共架橋を可能にする不飽和結合を含む単量体（ジヒドロシクロペンタジニエルオキシエチル基を備えるもの等）と、0～20%のその他の単量体とから得られる。上記アクリレート系共重合体を架橋アクリレート系共重合体とすることもできる。本ゴムは上記組成物を架橋させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 X と下記 Y とを含有し、該 X と該 Y との合計を 100 質量%とした場合に該 Y を 10～50 質量%含有することを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

X: α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体
Y: 該 X との共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体

【請求項 2】 上記 Y は、共重合に用いられる単量体全体を 100 質量%とした場合に、49.9～99.9 質量%のアクリレート系単量体と、0～50 質量%の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体と、0.1～20 質量%の上記共架橋を可能にする不飽和結合を含む単量体と、0～20 質量%のその他の単量体とから得られる請求項 1 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項 3】 上記アクリレート系単量体の配合量は 49.9～94.9 質量%、上記 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体の配合量は 5～50 質量%である請求項 2 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項 4】 上記共架橋を可能とする不飽和結合はジシクロペンタジエニルオキシエチル基として備えられ、該共架橋を可能とする不飽和結合を有する単量体は 0.1～20 質量%である請求項 2 又は 3 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋される際に、上記 X と上記 Y とが共架橋されてなることを特徴とする耐油耐候性ゴム。

【請求項 6】 上記共架橋は、炭素数が 2～18 であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われている請求項 5 に記載の耐油耐候性ゴム。

【請求項 7】 下記 X と下記 Z とを含有し、該 X と該 Z との合計を 100 質量%とした場合に、該 Z を 10～50 質量%含有し、該 Z は該 Z の合成に用いられる単量体全体を 100 質量%とした場合に、49.99～99.99 質量%のアクリレート系単量体と、0～50 質量%の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体と、0.01～5 質量%の架橋反応性単量体と、0～20 質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

X: α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体
Z: 架橋アクリレート系共重合体

【請求項 8】 上記アクリレート系単量体の配合量は 49.99～94.99 質量%、上記 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体の配合量は 5～50 質量%である請求項 7 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項 9】 下記 X と下記 Z とを含有し、該 X と該 Z との合計を 100 質量%とした場合に、該 Z を 10～50 質量%含有し、該 Z は該 Z の合成に用いられる単量体

全体を 100 質量%とした場合に、49.99～99.89 質量%のアクリレート系単量体と、0～50 質量%の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体と、0.01～5 質量%の架橋反応性単量体と、0.1～20 質量%の共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体と、0～20 質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする耐油耐候性ゴム用組成物。

X: α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体
Z: 架橋アクリレート系共重合体

【請求項 10】 上記アクリレート系単量体の配合量は 49.99～94.89 質量%、上記 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体の配合量は 5～50 質量%である請求項 9 に記載の耐油耐候性ゴム用組成物。

【請求項 11】 請求項 7 乃至 10 のうちのいずれか 1 項に記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋されてなることを特徴とする耐油耐候性ゴム。

【請求項 12】 上記架橋は、炭素数が 2～18 であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われている請求項 11 に記載の耐油耐候性ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐油耐候性ゴム用組成物及び耐油耐候性ゴムに関する。更に詳しくは、耐油性を低下させることなく特に耐候性を向上させた耐油耐候性ゴム、並びに、架橋させたアクリレート系共重合体が α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体中分散含有された新規な耐油耐候性ゴム、並びに、このような耐油耐候性ゴムが得られる耐油耐候性ゴム用組成物に関する。本発明の耐油耐候性ゴムはオイルホース、燃料ホース、ガスホース、ブレーキホース等のホース類、ホースカバー類、ガasket、O-リング、ライニング及びオイルシール等のパッキング類、その他ベルト類、ダストブーツ等の工業用部品、並びに航空機及び自動車等の部品等として広く利用される。

【0002】

【従来の技術】 従来、耐油性に優れるゴムとして、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムが知られている。しかし、このゴムのみでは、主鎖に 2 重結合を備えるので耐候性、特に耐オゾン性に優れなかった。この耐候性を改良するために、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴム不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムとポリ塩化ビニルとを含有するゴム（特公昭 56-44100 号公報）、不飽和ニトリル・共役ジエン系ゴムと塩素化ポリエチレンとを含有するゴム（特公昭 63-60783 号公報）、更には、アクリルゴムとエチレン- α -オレフィン系共重合体とをブレンドしたもの（特開昭 62-280244 号公報、特開昭 62-59650 号公報及び特公昭 59-33140 号公報等）が知られている。しかし、前者のゴムにおいては、耐油性及び耐候性に優れるものの、ハ

【0003】

【 0 0 0 4 】

0質量%含有し、該Zは該Zの合成に用いられる単量体全体を100質量%とした場合に、49.99~99.99質量%のアクリレート系単量体と、0~50質量%の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体と、0.01~5質量%の架橋反応性単量体と、0~20質量%のその他の単量体とから得られることを特徴とする。

Z: 架橋アクリレート系共重合体

Z: 架橋アクリレート系共重合体

【０００５】請求項５記載の耐油耐候性ゴムは、請求項１乃至４のうちのいずれか１項に記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋される際に、上記Ｘと上記Ｙとが共架橋されてなることを特徴とする。上記共架橋は、炭素数が２～１８であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われているものとしてすることができる。請求項１１記載の耐油耐候性ゴムは、請求項７乃至１０のうちのいずれか１項に記載の耐油耐候性ゴム用組成物が架橋されてなることを特徴とする。上記架橋は、炭素数が２～１８であるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを少なくとも用いて行われているものとしてすることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について、以下に詳細に説明する。上記「 α 、 β —不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体」（「X」、以下、「NBR系共重合体」ともいう。）は、 α 、 β —不飽和ニトリル単量体単位及び共役ジエン系単量体単位を備えるものである。上記 α 、 β —不飽和ニトリル単量体単位を形成する α 、 β —不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を用いることができる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、上記共役ジエン系単量体単位を形成する共役ジエン系単量体としては、1、3—ブタジエン、イソプレ

【0014】上記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート系単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、及びポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール（アルキレングリコールの単位数は、例えば、2～23）のモノ（メタ）アクリレート類などが挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】上記エポキシ基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート系単量体としては、

(メタ)アクリル酸及びこれらの塩等、並びにフタル酸、こはく酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する不飽和化合物とのモノエステル等及びこれらの塩等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】これらの他の単量体は、NBR系ゴムの特性を損なわない範囲の量比で用いることができるが、通常、 α 、 β -不飽和ニトリル単量体と共役ジエン系単量体との合計量を100質量部(以下、「部」と略記する。)とした場合に、20部以下、特に10部以下とすることが好ましい。

【0017】このNBR系共重合体のGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は10000以上であり、特に30000~100000、更には50000~500000のものが十分な加工性及び強度等を有するため好ましい。

【0018】上記「上記共架橋を可能にする不飽和結合を備えるアクリレート系共重合体」(「Y」)は、少なくとも使用される「アクリレート系単量体」及び「共架橋を可能にする不飽和結合を含む単量体」(「共架橋性単量体」ともいう。)、更に必要に応じて使用される「 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体」及び/又は「その他の単量体」を共重合して得られる共重合体であり、非共役ジエン、アルケニル(メタ)アクリレート等の不飽

和結合を有する単量体に由来する不飽和結合を含有することにより架橋(加硫)が可能な共重合体である。

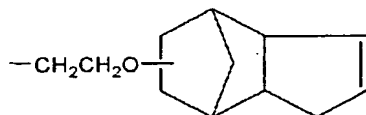
【0019】上記「アクリレート系単量体」としては、アルキルアクリレート系単量体、アルコキシ置換アルキルアクリレート系単量体が挙げられる。このアルキルアクリレート系単量体としては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができ、これらは1種でも、2種以上の併用もできる。また、このアルコキシ置換アルキルアクリレートとしては、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等を挙げることができ、これらは1種でも、2種以上の併用もできる。また、アルキルアクリレート及びアルコキシ置換アルキルアクリレートを併用することもできる。

【0020】上記共架橋性単量体としては、この共重合体を構成するジエン系単量体であり、通常は非共役ジエン系単量体であり、例えば、(1)1,4-ヘキサジエン等の開鎖非共役ジオレフィン、(2)ジシクロペンタジエン等の環状ジエン、エチリデンノルボルネン等のアルキルデンノルボルネン等が挙げられる。更には、

(3)ビニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等のアルケニル(メタ)アクリレート、(4)ジシクロペンタジエニルオキシエチレンと(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等とのエステル等である不飽和カルボン酸のジシクロペンタジエニルオキシエチル基(下記式(1)参照)含有エステル等を挙げることができる。これらのうち、不飽和カルボン酸のジシクロペンタジエニルオキシエチル基含有エステルが、加工性及び強度の点において好ましい。

【0021】

【化1】



(1)

【0022】上記「 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体」は、前記「 α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体(X)」欄で説明するものを適用することができる。

【0023】上記「その他の単量体」としては、(1)スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン及びtert-ブトキシスチレン等の芳香族ビニル系単量体、(2)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のアクリルアミド系単量体、(3)酢酸ビニル、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等、(4)1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン及びクロロブレ

ン等の共役ジエン系単量体等が挙げられる。これらの単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】このアクリレート系共重合体の共重合に用いられる単量体の合計を100質量%とした場合に、①アクリレート系単量体を49.9~99.9質量%(好ましくは49.9~94.9質量%、より好ましくは60~80質量%)、② α 、 β -不飽和ニトリル系単量体を0~50質量%(好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~40質量%、更に好ましくは20~30質量%)、③共架橋性単量体を0.1~20質量%(好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは1~5質量%)、④その他の単量体を0~20質量%(好ましくは0~10質量%)とすることができる。即ち、アクリ

レート系共重合体は、アクリレート系単量体単位、 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体単位、共架橋性単量体単位、及びその他の単量体単位の各々を上記量比で含有することとなる。

【0025】アクリレート系単量体が49.9質量%未満であると、アクリレート系共重合体の耐油性、柔軟性のバランスが十分に得られい。但し、この α 、 β -不飽和ニトリル系単量体が50質量%を超えて含有されるとアクリレート系共重合体が過度に剛直となり、加硫後に得られる加硫ゴム組成物の耐屈曲疲労性が発現され難くなる場合があるので好ましくない。また、これが5質量%未満では耐液性が悪くなる。また、共架橋性単量体が0.1質量%未満であると架橋が十分に行われないう場合があり、耐オゾン性及び強度の点で好ましくなく、20質量%を超えると、重合性が悪くなるため好ましくない。更に、その他の単量体は含有されなくてもよい。但し、耐油性、耐候性及び機械的性質が十分得られる範囲内で、例えば、安価な単量体を用いることにより、得られる耐油耐候性ゴム組成物のコストを低減することができる。このように種々目的に応じて他の単量体を用いればよい。このその他の単量体が20質量%を超えて含有されると、例えば、耐油性、耐候性及び機械的性質等の各特性を十分にバランスよく保つことが困難となるため好ましくない。

【0026】このアクリレート系共重合体の製造方法は特に限定されないが、例えば、0~50℃で酸素を除去した反応器で乳化重合を行うことにより得ることができる。この重合に際しては、単量体、乳化剤、開始剤、分子量調節剤及びその他の重合薬剤等は反応開始前に全量添加してもよく、また反応開始後任意に分割添加してもよい。また、重合途中に温度や攪拌などの操作条件を任意に変更してもよい。更に、重合方式は、連続式、回分式のいずれでもよい。

【0027】本発明の耐油耐候性ゴム組成物に含有されるアクリレート系共重合体及びNBR系共重合体は合計で全ゴム組成物中25質量%以上（より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上）であることが好ましい。尚、不可避不純物を除いてアクリレート系共重合体及びNBR系共重合体のみからなってもよい。また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物において、上記アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の合計を100質量%とした場合に、このアクリレート系共重合体は10~50質量%（より好ましくは20~40質量%）含有されることが好ましい。即ち、NBR系共重合体は、50~90質量%（より好ましくは60~80質量%）含有されることが好ましい。アクリレート系共重合体の含有量が10質量%未満（即ちNBR系共重合体の含有量が90質量%を超える）の場合は、得られる加硫ゴムの耐オゾン性が低下し易く好ましくない。一方、アクリレート系共重合体の含有量が50質量%を超

える（即ちNBR系共重合体の含有量が50質量%未満）の場合は、得られる加硫ゴムの機械的強度が低下し易く好ましくない。

【0028】また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物のムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）は、特に限定されないが、 α 、 β -不飽和ニトリル・共役ジエン系共重合体（X）及びアクリレート系共重合体（Y）のいずれも、20~120（より好ましくは40~100、更に好ましくは40~80）であることが好ましい。20未満では得られる耐油耐候性加硫ゴムのゴム弾性が十分に得られ難く、120を越えると加工性が低下し易くなり、好ましくない。

【0029】上記「架橋アクリレート系共重合体」

（「Z」）は、少なくとも使用される「アクリレート系単量体」、「架橋反応性単量体」及び「 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体」、更に必要に応じて使用される「その他の単量体」を共重合して得られ、組成物中において既に架橋されている共重合体である。尚、この架橋は、通常、この架橋反応性単量体の一部で行われ、この残存する架橋可能成分が、後工程の架橋工程により、本組成物の他成分であるNBR系共重合体中に存在する不飽和結合と共架橋するものである。更に、他の本発明に示すように、共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体（共架橋性単量体）を含んで共重合されて得られ、組成物中において既に架橋されている共重合体とすることもできる。尚、この架橋は、上記の如く、この架橋反応性単量体の一部で行われ、この残存する架橋可能成分及び／又は共架橋性単量体由来の共架橋を可能とする不飽和結合部分が、後工程の架橋工程により、本組成物の他成分であるNBR系共重合体中に存在する不飽和結合と共架橋するものである。尚、この架橋アクリレート系共重合体は、例えば、その他の単量体としてジエン系単量体を用いたために共重合後にもこのジエン系単量体由来の不飽和結合が残存している場合、NBR系共重合体との混合前に、この不飽和結合を除くために架橋及び／又は水素添加等を行うことで得られた共重合体等であってもよい。また、この架橋アクリレート系共重合体以外に架橋されていないアクリレート系共重合体が含有されてもよい。

【0030】上記「アクリレート系単量体」、上記

「 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体」及び上記「その他の単量体」は前記に説明したものを適用することができる。上記「架橋反応性単量体」は、本発明の架橋アクリレート系共重合体の架橋を形成する単量体である。この架橋反応性単量体は、（メタ）アクリル基等の反応性基を2つ以上有する化合物であり、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-

ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ヘキサメチレンジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。架橋反応性単量体は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】上記架橋アクリレート系共重合体(Z)は、この共重合に用いられる単量体の合計を100質量%とした場合に、アクリレート系単量体を49.99~99.99質量%(好ましくは49.99~94.99質量%、より好ましくは60~80質量%)と、 α 、 β -不飽和二トリル系単量体を0~50質量%(好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~40質量%、更に好ましくは20~30質量%)と、架橋反応性単量体を0.01~5質量%(好ましくは0.1~4質量%、より好ましくは0.5~3質量%)と、その他の単量体を0~20質量%(好ましくは0~10質量%)とを共重合して得ることができる。更に、共架橋性単量体を必須成分として含む上記架橋アクリレート系共重合体(Z)は、この共重合に用いられる単量体の合計を100質量%とした場合に、アクリレート系単量体を49.99~99.89質量%(好ましくは49.99~94.89質量%、より好ましくは60~80質量%)と、 α 、 β -不飽和二トリル系単量体を0~50質量%(好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~40質量%、更に好ましくは20~30質量%)と、架橋反応性単量体を0.01~5質量%(より好ましくは0.1~4質量%、更に好ましくは0.5~3質量%)と、共架橋性単量体を0.1~20質量%(好ましくは0.1~10質量%)と、その他の単量体を0~20質量%(より好ましくは0~10質量%)とを共重合して得ることができる。即ち、架橋アクリレート系共重合体は、アクリレート系単量体由来する構成単位、 α 、 β -不飽和二トリル系単量体由来する構成単位、架橋反応性単量体由来する構成単位及びその他の単量体由来する構成単位、更には共架橋性単量体由来する構成単位の各々を上記量比で含有することとなる。

【0032】このアクリレート系単量体が49.99質量%未満であると、前記他の発明におけると同様な理由から好ましくない。また、架橋反応性単量体が0.01質量%未満であると十分に架橋された架橋アクリレート系共重合体が得られず好ましくない。一方、5質量%を超えると架橋アクリレート系共重合体の架橋密度が過度に高くなり、得られる加硫ゴム組成物の機械的強度が十分発現され難いため好ましくない。また、上記0.1~20質量%の共架橋を可能とする不飽和結合を含む単量体は、前記他の発明と同様に種々目的に応じて用いられ

ない。更に、その他の単量体は含有されなくてもよいが、前記他の発明と同様に種々目的に応じて用いられ

【0033】本発明の耐油耐候性ゴム組成物に含有される架橋アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の割合は、前記他の発明におけると同じである。更に、アクリレート系共重合体及びNBR系共重合体の合計を100質量%とした場合に、本発明の耐油耐候性ゴム組成物に含有される架橋アクリレート系共重合体とNBR系共重合体との量比は、前記他の発明におけると同じあり、その理由も同じである。また、本発明の耐油耐候性ゴム組成物のムーニー粘度(ML1+4, 100℃)は、特に限定されないが、20~120(より好ましくは40~100、更に好ましくは40~80)であることが好ましい。20未満では得られる耐油耐候性加硫ゴム組成物のゴム弾性が十分に得られ難く、120を越えると加工性が低下し易くなり、好ましくない。

【0034】本発明の耐油耐候性ゴム組成物には、更に、加硫剤及び加硫促進剤を含有することができる。加硫剤としては、硫黄系加硫剤(硫黄)、キノイド系加硫剤、金属酸化物系加硫剤、含硫黄系有機化合物、アミン系加硫剤、トリアジン系加硫剤、ポリオール系加硫剤、金属石けん系加硫剤、マレイミド系加硫剤等の1種以上を使用することができる。

【0035】また、加硫促進剤としては、例えば、チウラム類、アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン塩類、イミダゾリン類、チアゾール類、スルフェンアミド類、チオ尿素類、ジチオカルバミン酸塩類、ザンテート類、チオグリコール酸エステル類等の1種以上を使用することができるが、特に、炭素原子4~18個のアルキル基を備えるテトラアルキルチウラムジスルフィドが好ましい。これはその他の加硫促進剤と併用できる。

【0036】その他、必要に応じて充填剤、補強剤、滑剤、軟化剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、加工助剤、スコーチ防止剤、紫外線吸収剤、粘着付与剤、ワックス、光安定剤、内部離型剤、発泡剤、発泡助剤、着色剤、抗菌剤、難燃剤、素練り促進剤、架橋剤(触媒を含む)等を添加することができる。

【0037】充填剤としては、カーボンブラックの他、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、炭酸マグネシウム等の1種以上の白色充填剤の1種以上を使用できる。その他にも、クレー、バルン、繊維類、ゴム類、木粉等の1種以上を使用できる。分散剤としては、高級脂肪酸およびその金属塩またはアミド塩等の1種以上を使用できる。可塑剤としては、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、ポリエーテルエステル等の1種以上を使用できる。軟化剤としては、潤滑油、プロセスオイル、ヒマシ油等の1種以上を使用できる。老化防止剤としては、4, 4

ー(α , α' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどのアミン類、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のイミダゾール類の1種以上を使用できる。

【0038】本発明の耐油耐候性ゴム組成物はどのようにして得られてもよいが、例えば、アクリレート系共重合体若しくは架橋アクリレート系共重合体、及びNBR系共重合体等や、必要に応じた各種の配合剤を、二本ロール、バンバリーミキサーなどの通常の混合機を用いて混合することにより調整することができる。このようにして得られる本発明の耐油耐候性ゴム組成物は、以下の実施例において測定される最低ムーニー粘度(Vm)が50以下、好ましくは45以下、より好ましくは40以下、通常20以上である。

【0039】本発明の耐油耐候性ゴムは、前記に記載の各耐油耐候性ゴム用組成物が架橋される際に、上記Xと、上記Y又は上記Zとが共架橋されてなることを特徴とする。尚、前記に示す本発明に係わる組成物中には、不飽和結合を含有するアクリレート系共重合体(Y)と不飽和結合を含有するNBR系共重合体とを含み、また前記に示す他の本発明に係わる組成物中には、不飽和結合を含有する架橋アクリレート系共重合体(Z)と不飽和結合を含有するNBR系共重合体とを含むので、いずれも、この「架橋」工程により、共架橋を行うことができる。

【0040】上記「架橋」はどのような方法により行ってもよいが、特に硫黄架橋により行うことがより好ましい。但し、共架橋性単量体を含まない架橋アクリレート(Z)の場合は過氧化物架橋に限る。更に、この架橋においては、炭素原子4~18個のアルキル基を備えるテトラアルキルチウラムジスルフィドを用いることが好ましい。これを用いて加橋を行うことで、機械的性質及びそのバランスが特に優れた耐油耐候性加硫ゴムが得られるのは、架橋が緩やかに進行し均一に架橋されるためであると考えられる。炭素数が4未満のアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドを用いて架橋を行うと、架橋促進力が強すぎるために、架橋密度が不均一となったり、モノスルフィド架橋成分が多くなり(ポリスルフィド架橋成分が十分に得られ難い)、強度、耐オゾン性、ソルベントクラック性が悪化しやすい。一方、炭素数が18を超えるアルキル基を有するテトラアルキルチウラムジスルフィドは実用に供し難い。

【0041】本発明の耐油耐候性ゴムは、前記に示す各耐油耐候性ゴム組成物を用いて、公知の製造方法によって成形及び加橋を行って得ることができる。例えば、成形後150~200℃で、加圧下又は無圧下において必要時間加橋を行い加橋物となすことができる。尚、成型にあたっては、その方法は限定されず、プレス成形、トランスファー成形、押し出し成形、射出成形等の公知の方法を採用することができる。

【0042】本発明の耐油耐候性ゴムは、実施例で示す測定方法により測定された以下の物性を備えるものとする。即ち、引張り強さは、10MPa以上、好ましくは11MPa以上、特に11~20MPaとすることができる。切断時の伸びは300%以上、好ましくは400%以上とすることができる。硬度(JISA)は60~80、好ましくは65~75とすることができる。また、耐油性(100℃のIRM903油に70時間浸漬後の体積変化率)は、10%以下、好ましくは8%以下、より好ましくは7%以下とすることができる。耐液性能(40℃のFUEL C液に48時間浸漬後の体積変化率)は、40%以下、好ましくは38%以下、より好ましくは36%以下とすることができる。更に、耐熱老化性能(140℃で70時間後の引張り強度の減少率)は、30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下とすることができる。また、耐オゾン性能(20%伸長し、オゾン濃度50pphm、40℃の空気雰囲気下に200時間晒した場合のオゾン劣化試験)においてもクラックを生じなかった。

【0043】本発明の耐油耐候性架橋ゴム組成物において優れた耐油性、耐候性及び機械的性質をバランスよく備えることとなる理由は定かでない。しかし、本発明の耐油耐候性ゴム組成物から得た場合にNBR系共重合体がマトリックスとなり、アクリレート系共重合体又は架橋アクリレート系共重合体がドメインとなる相構造を有しているものと考えられる。更に、本発明の耐油耐候性ゴム組成物から得られた耐油耐候性加橋ゴムは同様なマトリックス及びドメインから構成されるが、特に、ドメインは架橋アクリレート系共重合体から形成されており、よりマトリックスとの相構造がはっきりとしているものと考えられる。しかも、マトリックスを構成しているNBR系共重合体と、アクリレート系共重合体又は架橋アクリレート系共重合体とが共架橋されている。このようにマトリックスと、ドメインとの相構造をはっきりとさせることが本発明の耐油耐候性加橋ゴム組成物及び耐油耐候性ゴムの各特性を向上させる上で寄与していると考えられる。

【0044】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を詳しく説明する。但し、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【1】ゴム組成物の調製及びゴムの製造

アクリレート系共重合体又は架橋アクリレート系共重合体、NBR系共重合体及び他の原料成分を、表1(実施例1~5)及び表2(比較例1~10)に示す割合で混合し、バンバリーミキサー及びロールで混練りし、予備成形後、170℃で10分間プレス加硫して各耐油耐候性加硫ゴム(実施例1~5、比較例1~10)を得た。

【0045】

【表1】

表1

実施例	1	2	3	4	5
ポリマー種	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM	NBR/ACM
ゴム組成物					
N217SH	70	70	70	70	70
ACM1				30	
ACM2	30				
ACM3		30			
ACM4			30		
ACM5					30
シースト116	60	54	54	60	60
RS107	20	20	20	20	20
ステアリン酸	1	1	1	1	1
ZnO #1	5	5	5	5	5
硫黄	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
AccTOTN	2	2	2	2	2
AccM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
AccCZ	1	1	1	1	1
合計	189.6	183.6	183.6	189.6	189.6
ムーニースコーズ試験 ML1+4 (100°C)	60	50	55	60	64
常態物性					
TB (MPa)	14.0	17.1	16.1	11.8	11.8
EB (%)	460	570	520	480	410
Hs (JIS-A)	69	70	70	68	69
熱老化試験 (100°C x 70h)					
AC (TB) (%)	6	2	2	8	8
AC (EB) (%)	-8	-18	-16	-10	-18
AH	3	4	4	4	4
耐油試験 (IRM903, 100°C x 70h)					
Sc (TB) (%)	5	8	8	5	4
Sc (EB) (%)	-16	-9	-8	-19	-19
CH	9	16	15	10	9
ΔV (%)	-5	-7	-6	-6	-5
耐液試験 (FUEL C, 40°C x 48h)					
Sc (TB) (%)	-35	-48	-46	-37	-35
Sc (EB) (%)	-19	-16	-14	-19	-22
CH	-26	-20	-18	-28	-26
ΔV (%)	24	19	17	35	35
低温衝撃ぜい化試験					
無破壊温度 (°C)	-22	-20	-20	-24	-24
ぜい化温度 (°C)	-25	-24	-24	-26	-26
圧縮永久歪試験 C-Set (100°C x 22h)	27	24	22	29	27
オゾン試験 (50pphm, 40°C, 20%伸長) 200hrs	NC	NC	NC	NC	NC

【0046】

【表2】

表2

比較項	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリマー種	NE	N230S	N217SH	NV72	NV	ACM	NBR/ACM			FKM
ゴム組成物										
JSR NE61	100									
N230S		100								
N217SH			100				95	30	60	
NV72				100						
極高AN NV					100					
AREX117						100			40	
ACM1							5	70		
テクノフロンTN80										100
シースト116 (MAF)	65	65	55	30	20	85	60	60	60	
旭サーマル										20
RS107	12	20	20	20	20		20	20	20	
RS735						20				
フッコールFLEX#2050N	8									
ZnO#2	5	5	5	5	5		5	5		
ステアリン酸	1	1	1	1	1		1	1		
MgO#150										3
カルビット										6
硫黄	1.2	0.35	0.35	0.35	0.35		0.4	0.4	0.4	
Acc TOT-N							2	2	2	
Acc TET	0.5									
Acc TT		1.5	1.5	1.5	1.5					
Acc M							0.2	0.2	0.2	
Acc CZ	2	1.5	1.5	1.5	1.5		1	1	1	
ステアリン酸Na						2.5				
ステアリン酸K						0.5				
サルファックスPMC						0.3				
テクノフロンM1										3
テクノフロンM2										2
合計	194.7	194.4	184.4	159.4	149.4	205.3	189.6	189.6	183.6	134.0
ムーニスコーチ試験										
ML1+4 (100℃)	70	45	60	35	42	74	60	60	55	115
常態物性										
TB (MPa)	14.0	16.8	23.9	20.4	20.0	8.9	23.0	7.8	9.7	10.4
EB (%)	280	420	610	640	610	200	610	400	500	300
Hs (JIS-A)	75	68	69	68	67	75	69	68	67	78
熱老化試験 (100℃ x 70h)										
AC (TB) (%)	8	14	-8	-5	12	-2	-10	6	6	4
AC (EB) (%)	-14	-7	-20	-16	-5	-5	-20	-1	-12	3
AH	5	4	1	0	1	2	2	2	4	2
耐油試験 (IRM903, 100℃ x 70h)										
Sc (TB) (%)	-44	-9	-19	-6	-11	-9	-18	-10	5	-12
Sc (EB) (%)	-46	-21	-26	-11	-11	-5	-22	-7	-24	-3
CH	-20	1	7	4	14	1	6	1	10	-5
ΔV (%)	69	0	-7	-6	-9	-3	-5	-3	-6	4
耐液試験 (FUEL, 40℃ x 48h)										
Sc (TB) (%)	-58	-33	-41	-64	-69	-53	-43	-43	-47	-20
Sc (EB) (%)	-61	-33	-28	-39	-30	-60	-30	-48	-40	-3
CH	-24	-23	-17	-20	-20	-24	-18	-24	-34	-7
ΔV (%)	101	44	20	33	27	76	29	64	48	8
低温衝撃試験										
無破壊温度 (℃)	-44	-40	-26	-24	-24	-24	-26	-24	-24	-16
ぜい化温度 (℃)	-47	-46	-28	-25	-27	-25	-27	-26	-26	-19
圧縮永久歪試験										
C-Set (100℃ x 22h)	28	13	11	36	44	15	15	30	32	39
オゾン試験 (50pphm, 40℃, 20%伸長)										
200hrs	NC	24hでクラック	24hでクラック	NC	NC	NC	24hでクラック	NC	48hでクラック	NC

【0047】尚、表1及び表2に示す各配合原料の種類は、以下のものを使用した。

「N217SH」：JSR社製、NBR、ムーニー粘度；ML1+4 (100℃)：約70、アクリロニトリル；47質量%

「N230S」：JSR社製、NBR、AN35、ML1+4 (100℃)：56

「NV72」：JSR社製、NBR、中高AN、ML1+4 (100℃)：75「極高AN-NV」；N217SH/N280/PVC3000H=65/5/30

「N280」：JSR社製、NBR

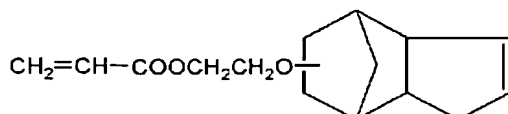
「PVC3000H」：大洋塩ビ社製、ポリ塩化ビニル「塩素系ACM AREX117」：エチルアクリレート 99質量%、クロロ酢酸ビニル 1質量%

「テクノフロンTN80」：ゼオン社製、フッ素ゴム

「ジエン系ACM1」：エチルアクリレート 97質量%、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート (下記式(2)参照) 3質量%

【0048】

【化2】



(2)

【0049】「ジエン系ACM2」：エチルアクリレート 87質量%、エチリデンノルボルネン 3質量%、

アクリロニトリル 10質量%

「ジエン系ACM3」：エチルアクリレート 72質量%

%、アクリロニトリル 25 質量%、ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート 3 質量%

「ジェン系 ACM4」：エチルアクリレート 71 質量%、アクリロニトリル 25 質量%、エチレングリコールジメタクリレート 1 質量%、エチリデンノルボルネン 3 質量%

「ジェン系 ACM5」：エチルアクリレート 95 質量%、ジシクロペンタジエニルエチルオキシアクリレート 3 質量%、エチレングリコールジメタクリレート 2 質量%

「JSR NE61」：JSR 社製、NBR/EPDM アロイ

【0050】「シースト 116」：東海カーボン社製 MAF カーボン

「旭サマー」：旭カーボン社製、FT 系カーボンブラック

「RS107」：旭電化工業社製 アジピン酸エーテルエステル系

「フッコール FLEX #2050N」：富士興産社製 ナフテン系オイル

「MgO #150」：協和化学社製

「カルビット」：近江化学社製 水酸化カルシウム

「ステアリン酸」：花王社製

「ZnO #2」：堺化学社製

「サルファックス PMC」：鶴見化学社製 硫黄

「硫黄」：鶴見化学社製

「Acc TOTN」：大内化学社製 テトラオクチルチウラムジスルフィド

「Acc M」：大内化学社製 メルカプトベンゾチアゾール

「Acc CZ」：大内化学社製 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

「テクノフロン M1」：日本ゼオン社製 FKM 架橋剤

「テクノフロン M2」：日本ゼオン社製 FKM 架橋剤

「ステアリン酸 Na」：米山化学社製

「ステアリン酸 K」：日本油脂社製

【0051】[2] ゴムの評価

[1] で得られた実施例 1～5 及び比較例 1～10 のゴムの物性の評価は下記の各試験方法に従って行った。これらの結果を表 1 及び表 2 に併記した。

(1) ムーニー・スコーチの各数値：JIS K 6300 に従い、温度 145℃において測定した。

(2) キュラスト試験：JIS K 6300 に従い、温度 170℃、20 分間で測定した。

(3) 引張り強さ及び伸び：JIS K 6251 に従った。

(4) 硬度：JIS K 6253 (タイプ A デュロメータ硬さ試験) に従った。

(5) 耐熱老化性：JIS K 6300 に従い、温度 100℃×70 時間及び 140℃×70 時間で実施し

た。

(6) 耐油性：JIS K 6258 に従い、100℃のIRM903 油に 70 時間浸漬後、体積変化率を測定した。

(7) 耐液性：JIS K 6258 に従い、Fuel C、40℃×48 時間で実施した。

(8) 低温衝撃ぜい化試験：JIS K 6261 に従い実施した。

(9) 圧縮永久歪試験：JIS K 6262 に従い、100℃×22 時間で実施した。

(10) 耐オゾン性：JIS K 6259 に従って耐オゾン性を測定した。試料を 20% 伸長し、オゾン濃度 50 ppm、40℃の空気雰囲気下に 200 時間晒し、クラックの有無を目視で判定した。

【0052】表 1 及び表 2 の結果によれば、以下のことが判る。即ち、比較例 1～5 はアクリレート系共重合体を含まない場合であり、比較例 1 では耐油性及び耐液性が十分でなく、比較例 2 及び 3 では 24 時間でクラックが生じ耐オゾン性に優れず、耐熱老化性も悪い。また、比較例 5 及び 6 は、ハロゲンを含んでいるので、好ましくない。比較例 6 では、アクリレート系共重合体を含む場合であり、耐オゾン性に優れるものの、引っ張り強さ及び伸びが小さく、常態物性が悪く、しかも耐液性も悪い。比較例 7 及び 8 は、架橋アクリレート系共重合体と NBR とからなるものであるが、比較例 7 では架橋アクリレート系共重合体の含有量が 5% と少ないため、耐オゾン性が悪かった。一方、比較例 8 では架橋アクリレート系共重合体の含有量が 70% と多いため、耐オゾン性には優れるものの、耐液性に優れず、しかも引っ張り強さも小さかった。また、比較例 9 では、非架橋性アクリレート系共重合体と NBR とを含む場合であり、耐オゾン性及び耐液性が悪く加工性が悪く、引っ張り強さも小さい。比較例 10 では、NBR もアクリレート系共重合体も含まずフッ素系ゴムを用いた場合であり、耐オゾン性には優れるものの V_m が高く加工性が悪く、しかも伸びが小さく硬度も大きくコストも高い。

【0053】これに対して、本発明の範囲内である実施例 1～5 では、表 1 に示すように、オゾン試験においてクラックも生ぜず、しかも耐オゾン性、耐油性、耐液性及び耐熱老化性にも優れており、また、ムーニー・スコーチ時間が 16.0～19.8 分と加工性も良く、更に、引っ張り強さ (11.8～17.1 MPa) 及び伸び (410～570%) も大きく、硬度も適度である (68～70)。尚、実施例 4～5 は、アクリレート系共重合体中にアクリロニトリル単量体成分を含まないため、耐液性がや実施例 1～3 に比べるとやや劣るが、比較例 1、6、8 及び 9 に比べると十分に優れており、実用的に十分である。以上より、本実施例 1～5 はいずれも、全ての性能に優れ、そのバランスが極めてよい。特に、実施例 1～3 は耐液性にも極めて優れており、全ての性

能に極めて優れるものである。

【0054】

【発明の効果】本発明の耐油耐候性ゴム用組成物は、加硫されると、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工性に優れ、しかも、引張り強さ、伸び及び硬度にも優

れ、その性能バランスが極めてよい。本発明の耐油耐候性ゴムは、耐オゾン性、耐油性、耐熱老化性及び加工性に優れ、しかも、引張り強さ、伸び及び硬度にも優れ、その性能バランスが極めてよい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC071 BG042 BG052 BG062
BG072 BG101 BG102 EV166
FD146 GC00 GJ02 GM00